

1/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006818979 - Drawing available

WPI ACC NO: 1994-206724/199425

XRAM Acc No: C1994-094811

XRPX Acc No: N1994-162598

New phthalocyanine compsn. for electrophotographic photosensitive material - prep'd. by reprecipitating phthalocyanine mixt. comprising titanyl and halogenated metal phthalocyanine with trivalent metal for material contg. benzidine deriv.

Patent Assignee: HITACHI CHEM CO LTD (HITB)

Inventor: AKIMOTO T; HAYASHIDA S; ITAGAKI M; MATSUI M

Patent Family (2 patents, 1 countries)

Patent Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
JP 6145550	A	19940524	JP 1992294295	A	19921102	199425 B
JP 3343268	B2	20021111	JP 1992294295	A	19921102	200280 E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1992294295 A 19921102

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
JP 6145550	A	JA	16	7	
JP 3343268	B2	JA	16		Previously issued patent JP 06145550

Alerting Abstract JP A

A new phthalocyanine compsn. has main peaks at 7.5 deg., 24.2 deg., and 27.3 deg. in the Bragg angle (2 θ +/- 0.2 deg.) in the X-ray diffraction spectrum (CuAlpha). The new phthalocyanine is produced by the following method. The phthalocyanine mixt. comprising titanyl phthalocyanine and the halogenated meal phthalocyanine with trivalent metal is reprecipitated in the water by acid pasting process to obtain the ppte. having the diffraction peak at 27.2 deg. in the Bragg angle (2 θ +/- 0.2 deg.) in the X-ray diffraction spectrum (CuAlpha), and then, the ppte. is treated in the mixed solvent comprising an organic solvent and water. The electrophotographic photosensitive material having the photoconductive layer contg. the organic photoconductive substance on the conductive base material is the new phthalocyanine compsn. being the organic photoconductive substance. A new composite electrophotographic photosensitive material has the charge-generating layer contg. the phthalocyanine compsn. produced as the charge-generating material and the charge-transport layer contg. benzidine (R1 and R2 are H, halogen atom, aryl, gp. (fluoro)alkyl gp. or (fluoro)alkoxy gp.; each of R3 is H, or alkyl gp.; each of Ar1 and Ar2 are aryl gp.; and each of m and n are 0-5). The coating liq. for the charge-generating layer is also claimed.

USE/ADVANTAGE - The phthalocyanine compsn. the photosensitive material and the coating liq. for the charge-generating layer are used for the

electrophotography. The electrophotographic photosensitive material is superior in the electrophotographic properties e.g. charging property, dark decay rate, sensitivity, etc. and is suitably used for the electrophotographic process requiring the higher density and the higher picture quality than the conventional one. Since it is high in sensitivity, in partic. when it is applied to the laser beam printer, it lengthens the life of the semiconductor laser drastically, and in the full colour copying, the half-tone gradation tolerance corresp. to the sensitivity is enlarged.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: NEW; PHTHALOCYANINE; COMPOSITION; ELECTROPHOTOGRAPHIC; PHOTOSENSITISER; MATERIAL; PREPARATION; REPRECIPITATING; MIXTURE; COMPRISE; TITANYL; HALOGENATED; METAL; TRIVALENT; CONTAIN; BENZIDINE; DERIVATIVE

Class Codes

International Classification (+ Attributes)

IPC + Level Value Position Status Version

C09B-0067/10	A	I	F	R	20060101
C09B-0067/16	A	I	L	R	20060101
C09B-0067/22	A	I	L	R	20060101
C09B-0067/50	A	I	L	R	20060101
G03G-0005/06	A	I	L	R	20060101
C09B-0067/00	C	I	F	R	20060101
G03G-0005/06	C	I	L	R	20060101

File Segment: CPI; EngPI; EPI

DWPI Class: A89; E14; E23; G08; S06; T04; P84

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01X; S06-A11A; T04-G04C; T04-G07

Manual Codes (CPI/A-M): A12-L05D; E10-B01A2; E10-B01A4; E23-B; G06-C14; G06-F06

PHTHALOCYANINE COMPOSITION, ITS PRODUCTION, ELECTRO-PHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR CONTAINING SAME, AND COATING FLUID CONTAINING SAME FOR CHARGE GENERATION LAYER

Publication number: JP6145550

Publication date: 1994-05-24

Inventor: HAYASHIDA SHIGERU; MATSUI MEGUMI; AKIMOTO TAKAYUKI; ITAGAKI MIKIO

Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: C09B67/10; C09B67/16; C09B67/22; C09B67/50;
G03G5/06; C09B67/00; G03G5/06; (IPC1-7):
C09B67/50; C09B67/10; C09B67/16; C09B67/22;
G03G5/06

- European:

Application number: JP19920294295 19921102

Priority number(s): JP19920294295 19921102

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP6145550**

PURPOSE: To provide a phthalocyanine composition excellent in chargeability, resistance to dark decay and sensitivity, a production process therefor, and an electrophotographic photoreceptor.

CONSTITUTION: A phthalocyanine mixture comprising titanyl phthalocyanine and a halogenated metallized phthalocyanine with a trivalent central metal is reprecipitated from water by the acid pasting process to obtain a precipitate having a characteristic diffraction peak at a Bragg angle (2theta+0.2 deg.) of 27.2 deg. in a CuKa X-ray diffraction spectrum, and this precipitate is subsequently treated with a water/organic solvent mixture to obtain a phthalocyanine composition having characteristic peaks at Bragg angles (2theta+0.2 deg.) of 7.5 deg., 24.2 deg. and 27.3 deg.. This composition is used to form an electrophotographic photoreceptor.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開平6-145550

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50	Z	7306-4H		
67/10		7306-4H		
67/16		7306-4H		
67/22	Z	7306-4H		
G 0 3 G 5/06	3 7 1	9221-2H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全16頁)

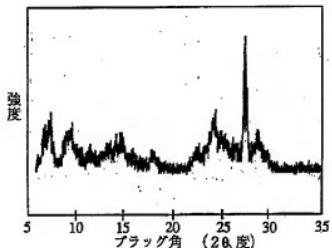
(21)出願番号	特願平4-294295	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)11月2日	(72)発明者	林田 茂 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	松井 恵 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	秋元 孝幸 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 南彦
			最終頁に続く

(54)【発明の名稱】 フタロシアニン組成物、その製造法およびそれを用いた電子写真感光体ならびに電荷発生層用塗波

(57)【要約】

【目的】 帯電性、暗減衰、感度に優れたフタロシアニン組成物、その製造法および電子写真感光体を提供する。

【構成】 チタニルフタロシアニンおよび中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物を、アシッドベースティング法により水中に再沈させ、Cu K α のX線回折スペクトルにおいてブラック角($2\theta \pm 0.2^\circ$)27.2度に特徴的な回折ピークを有する沈殿物を得、引き続き該沈殿物を水-有機溶剤の混合溶媒で処理することを特徴とするブラック角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が7.5度、24.2度及び27.3度に特徴的なピークを有するフタロシアニン組成物の製造法および前記製造法によって製造されたフタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $CuK\alpha$ の X 線回折スペクトルにおいて ブラッジ角 ($2\theta \pm 0, 2^\circ$) が 7, 5 度, 24, 2 度 やび 27, 3 度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物。

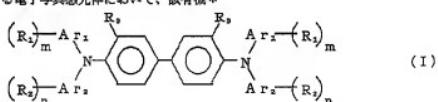
【請求項2】 チタニルフタロシアニン及び中心金属が 3 個のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物を、アシッドペースティング法により水中に再沈させ、 $CuK\alpha$ の X 線回折スペクトルにおいて ブラッジ角 ($2\theta \pm 0, 2^\circ$) の 27, 2 度に特徴的な回折ピークを有する沈殿物を廃棄し、引き続き該沈殿物を有機溶剤-水の混合溶媒で処理することを特徴とする $CuK\alpha$ の X 線回折スペクトルにおいて ブラッジ角 ($2\theta \pm 0, 2^\circ$) が 7, 5 度, 24, 2 度 やび 27, 3 度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物の製造法。

【請求項3】 导電性基材上に有機導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、該有機*

*光導電性物質が $CuK\alpha$ の X 線回折スペクトルにおいて ブラッジ角 ($2\theta \pm 0, 2^\circ$) が 7, 5 度, 24, 2 度 やび 27, 3 度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物である電子写真感光体。

【請求項4】 請求項2の製造法により得られたフタロシアニン組成物を電荷発生材料として含有する電荷発生層と、下記の一般式【I】 (R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表し、2 個の R_1 は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、 A_{r1} 及び A_{r2} は、それぞれ独立してアリール基を表し、 m 及び n は、それぞれ独立して 0 ~ 5 の整数を表す) で表されるベンジン誘導体を電荷輸送物質として含有する電荷輸送層を有する複合型電子写真感光体。

【化1】



【請求項5】 請求項1のフタロシアニン組成物を含有する電荷発生層用塗液

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高い感度を有する新規なフタロシアニン組成物、その製造法およびこれを行い電子写真感光体ならびに電荷発生層用塗液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の電子写真感光体としては、アルミニウム等の導電性基板の上に 50 μm 程度のセレン (Se) 膜を真空蒸着法により形成したものがある。しかし、この Se 感光体は、波長 50 nm 付近までしか感度を有していない等の問題がある。また、導電性基板の上に 5 μm 程度の Se 層を形成し、この上に更に数 μm のセレン-テルル (Se-Te) 合金層を形成した感光体があるが、この感光体は上記 Se-Te 合金の Se の含有率が高い程、分光感度が長波長にまで伸びる反面、Te の添加量が増加するにつれて表面電荷の保持特性が不良となり、事实上、感光体として使用できなくなるという重大な問題がある。

【0003】 また、アルミニウム基板の上に 1 μm 程度のクロロシアンブルー又はスクウェアリウム酸誘導体をコーティングして電荷発生層を形成し、この上に絶縁抵抗の高いポリビニルカルバゾール又はピラゾリン誘導体とポリカーボネート樹脂との混合物を 1.0 ~ 2.0 μm コーティングして電荷輸送層を形成した所謂複合二層型の感光体もあるが、この感光体は 70.0 nm 以上の光に対し

て感度を有していないのが実状である。

【0004】 近年、この複合二層型の感光体において、上記欠点を改善した、即ち、半導体レーザ発振領域 8.0 μm 前後に感度を有する感光体も多くの報告されているが、これららのうち多くのものが電荷発生材料としてフタロシアニン顔料を用い、その膜厚 0.5 ~ 1 μm 程度の電荷発生層上にポリビニルカルバゾール、ピラゾリン誘導体又はヒドロゾン誘導体とポリカーボネート樹脂又はポリエチステル樹脂との絶縁抵抗の高い混合物を 1.0 ~ 2.0 μm コーティングして電荷輸送層を形成し複合二層型の感光体を形成している。

【0005】 フタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結晶型によってこれらの物性には差があり、同じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶型が電子写真用感光体に選択されている例がいくつか報告されている。

【0006】 例えばチタニルフタロシアニンには種々の結晶形が存在し、その結晶形の違いによって帶電性、暗滅衰、感度等に大きな差があることが報告されている。

【0007】 特開昭 59-49544 号公報には、チタニルフタロシアニンの結晶形としては、ブラッジ角 ($2\theta \pm 0, 2^\circ$) が 9, 2 度, 13, 1 度, 20, 0 度, 24, 2 度, 27, 1 度に強い回折ピークを与えるものが好適であると記されており、X 線回折スペクトル図が示されている。この結晶形のチタニルフタロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は、暗滅衰 (DDR) : 8.5 %、感度 ($E_{1/2}$) : 0.57 lux

· secである。

【0008】また特開昭59-166959号公報には、チタニルフタロシアニンの蒸着膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に1~24時間放置し、結晶形を変化させて、電荷発生層としている。X線回折スペクトルは、ピークの数が少なく、かつ幅が広く、プラグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、12.6度、13.0度、25.4度、26.2度および28.6度に強い回折ピークを与えることが示されている。この結晶形のチタニルフタロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は、暗減衰(DDR):8.6%、感度(E_{1/2}):0.7 lux·secである。

【0009】特開平2-198452号公報では、チタニルフタロシアニンの結晶形としては、プラグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が27.3度に主たる回折ピークを有するものが高感度(1.7 mJ/cm²)であり、その製造法として水とオルトジクロロベンゼン混合液中で60°C1時間加熱攪拌することが示されている。

【0010】特開平2-256059号公報では、チタニルフタロシアニンの結晶形として、プラグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が27.3度に主たる回折ピークを有するものが高感度(0.62 lux·sec)であり、その製造法として室温下1,2ジクロエタン中で攪拌することが開示されている。

【0011】このように、フタロシアニン類は結晶形の違いによって電子写真特性が大きく異なり、その結晶形が電子写真感光体としての性能を左右する重要な因子である。

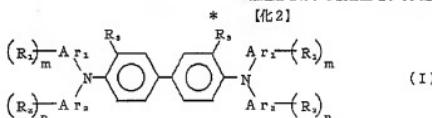
【0012】特開昭62-194257号公報では、2種以上のフタロシアニンを混合して用いる例、例えば、チタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンの配合物を電荷発生材料として用いることも開示されている。

【0013】このようにチタニルフタロシアニンは結晶形変換によって非常に感度が高く、優れた特性を示している。しかし、その用途であるレーザープリント等では、高画質、高精細化が進んでおり、更に高感度な特性を有する電子写真感光体が求められている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高い感度を有するフタロシアニン組成物、その製造法およびこれを用いた電子写真感光体ならびに電荷発生層用塗被剤を提供するものである。

【0015】



* 【課題を解決するための手段】本発明は、CuK α のX線回折スペクトルにおいてプラグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、24.2度および27.3度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物に関する。

【0016】また、本発明は、チタニルフタロシアニン及び中心金属が3個のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物を、アシッドペースティング法により水中に再沈させ、CuK α のX線回折スペクトルにおいてプラグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)の27.2度に特徴的な回折ピークを有する沈殿物を得、引き続き該沈殿物を有機溶剤-水の混合浴媒で処理することを特徴とするCuK α のX線回折スペクトルにおいてプラグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、24.2度および27.3度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物の製造法に関する。

【0017】一般に、フタロシアニン混合物とは、原料に用いたフタロシアニンの単なる物理的混合物であり、フタロシアニン混合物のX線回折パターンは、原料に用いたそれぞれのフタロシアニン単体のピークパターンの重ね合わせからなる。一方、本発明のフタロシアニン組成物とは、原料に用いたフタロシアニンが分子レベルで混合したもので、X線回折パターンは、原料に用いたそれぞれのフタロシアニン単体のピークパターンとは異なるパターンを示す。

【0018】また、本発明は、導電性基材上に有機導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、該有機導電性物質がCuK α のX線回折スペクトルにおいてプラグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、24.2度および27.3度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物である電子写真感光体に関する。

【0019】また、本発明は、前記の製造法により得られたフタロシアニン組成物を電荷発生材料として含有する電荷発生層と、下記の一般式【I】(R₁及びR₂は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表し、2個のR₁は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、Ar₁及びAr₂は、それぞれ独立してアリール基を表し、m及びnは、それぞれ独立して0~5の整数を表す)で表されるベンジン誘導体を電荷輸送物質として含有する電荷輸送層を有する複合型電子写真感光体に関する。

【化2】

【0020】また、本発明は、前記フタロシアニン組成物を含有する電荷発生層用塗液に関する。

【0021】以下、本発明について詳述する。本発明で用いられるチタニルフタロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。フタロニトリル1.8.4g(0.144モル)をα-クロロナフタレン1.20ml中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン4ml(0.0364モル)を滴下する。滴下後、昇温し攪拌しながら200~220℃で3時間反応させた後、100~130℃で熱時過濾して、α-クロロナフタレンについてメタノールで洗浄する。1.40mlのイオン交換水で加水分解(90℃、1時間)を行い、溶液が中性になるまでこの操作を繰り返し、メタノールで洗浄する。次に、100℃のNMPで充分に洗浄し、統いてメタノールで洗浄する。このようにして得られた化合物を60℃で真空加熱乾燥してチタニルフタロシアニンが得られる(収率46%)。

【0022】本発明で用いられる中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニン化合物において中心金属としての3価の金属は、In, Ga, Al等が挙げられハロゲンとしては、Cl, Br等が挙げられ、またフタロシアニン環にハロゲンの置換基を有していてもよい。該化合物は公知の化合物であるが、これらのうち、例えば、モノハロゲン金属フタロシアニンおよびモノハロゲン金属ハロゲンフタロシアニンの合成法は、インオガニックケミストリー[Inorganic Chemistry] 19, 9131(1980)および特開昭59-44054号公報に記載されている。モノハロゲン金属フタロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。

【0023】フタロニトリル7.8.2ミリモルおよび三ハロゲン化金属15.8ミリモルを二回蒸留し脱酸素したキノリン10.0ml中に入れ、0.5~3時間加熱還流した後徐冷、統いて0℃まで冷した後ろ過し、結晶をメタノール、トルエンについてアセトンで洗浄した後、110℃で乾燥する。

【0024】また、モノハロゲン金属ハロゲンフタロニアニンは、次のようにして製造することができる。フタロニトリル1.56ミリモルおよび三ハロゲン化金属37.5ミリモルを混合して300℃で、溶融してから0.5~3時間加熱してモノハロゲン金属ハロゲンフタロシアニンの粗製物を得、これをソックスレー抽出器を用いてα-クロロナフタレンで洗浄する。

【0025】本発明において、チタニルフタロシアニンおよび中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物の組成比率は、帯電性、暗滅衰、感度等の電子導入特性の点からチタニルフタロシアニンの含有率が、20~95重量%の範囲であることがより好ましく、50~90重量%の範囲特に好ましく、75~90重量%の範囲であることが最も好ましい。

【0026】フタロシアニン化合物はアシッドペースティング法により水中に再沈させアモルファス化される。

例えば、フタロシアニン混合物1gを濃硫酸50mlに溶解し室温で攪拌した後、これを冰水で冷却したイオン交換水1リットル中に約1時間、好ましくは40分~50分で滴下し再沈させる。一晩放置後、デカンテーションにより上澄み液を除去した後、達心分離により沈殿物を回収する。その後洗浄水としてのイオン交換水で、洗浄水の洗浄後のpHが2~5、好ましくはpHが3前後でかつ伝導率が5~500μS/cmとなるまで沈殿物を繰り返し洗う。ついでメタノールで充分に洗浄した後、60℃で真空加熱乾燥し粉末を得る。このようにして生成するチタニルフタロシアニンと中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンからなる沈殿物は、そのCuKaのX線回折スペクトルにおいてブラック角(2θ±0.2度)が27.2度に明瞭な解析ピークを示す以外は、ピークが幅広くなっているが明確にその値を規制できない。pHが5を超えると、CuKaのX線回折スペクトルにおいてブラック角(2θ±0.2度)が27.2度の特徴的なピーク強度が低下し、新たに6.8度に27.2度のピーク強度より強いピークが生じ、この粉末を有機溶剤一水の混合溶媒を用いて結晶変換を行っても、本発明のブラック角(2θ±0.2度)7.5度、24.2度及び27.3度に特徴的なピークを有する組成物を得ることはできない。洗浄水の洗浄後のpHが2未満または5を超える場合は、帯電性、暗滅衰、感度等が劣る傾向がある。また、伝導率が5μS/cm未満又は500μS/cmを超える場合は、帯電性、暗滅衰、感度等が劣る傾向がある。

【0027】このようにして得られた沈殿物を有機溶剤一水の混合溶媒で処理することによって結晶変換し、本発明におけるフタロシアニン組成物を得ることができる。有機溶剤と水の使用割合は、有機溶剤/水(重量比)が3/97~97/3であることが好ましい。本処理は、20℃~100℃の有機溶剤一水の混合溶媒を沈殿物に1分間~1.2時間接触させることにより行うことができる。本処理に用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、ヨーカシソウ、オクタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、アセテートセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、イソホロモン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、フェノール、クレゾール、アニソール、ニトロベンゼン、アセトフェノン、ベンジルアルコール、ビリジン、N-メチル-2-ピロリドン、キノリン、ピコリン等の非塩素系有機溶剤、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、

クロロホルム、クロロメチルオキシラン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系有機溶剤などが挙げられる。これららのうち、塩素系有機溶剤が好みしい。

【0028】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体の上に光導電層を設けたものである。本発明において、光導電層は、有機光導電性物質を含む層であり、有機光導電性物質の被膜、有機光導電性物質と結合剤を含む被膜、電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型被膜等がある。

【0029】上記有機光導電性物質としては、上記フタロシアニン組成物が必須成分として用いられ、さらには公知のものを併用することができる。また、有機光導電性物質としては上記フタロシアニン組成物に電荷を発生する有機顔料及び/又は電荷輸送性物質を併用することが好みしい。なお、上記電荷発生層には該フタロシアニン組成物及び/又は電荷を発生する有機顔料が含まれ、電荷輸送層には電荷輸送性物質が含まれる。

【0030】上記電荷を発生する有機顔料としては、アソキシベンゼン系、ジアソ系、トリアソ系、ベンズイミダゾール系、多環キノン系、インジゴイド系、キナクリドン系、ペリレン系、メチレン系、 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型、 ζ 型等の各種晶構造を有する無金属タイプ又は金属タイプのフタロシアニンなどの電荷を発生することが知られている顔料が使用できる。これら顔料は、例えば、特開昭47-37543号公報、特開昭47-37544号公報、特開昭47-18543号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特開昭49-1-2313号公報、特開昭49-105536号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭53-44028号公報、特開昭54-17732号公報等に開示されている。また、特開昭58-18264号公報及びヨーロッパ特許公開第2,255号公報などに開示されている ε 、 ε' 、 η 及び η' 型無金属フタロシアニンも使用可能である。このようなもののほか、光照射により電荷担体を発生する有機顔料はいずれも使用可能である。

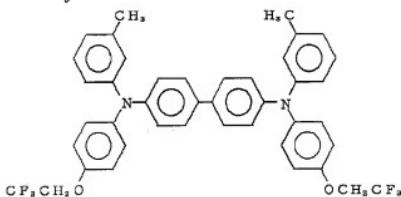
【0031】上記電荷輸送性物質としては、高分子化合物では、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハログン化ボリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビレン、ポリビニルインドロキシラン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン等が挙げられ、低分子化合物のものではフルオレノン、フルオレン、2,7-ジニトロ-9-フルオレン、4H-イソイネン(1,2,6)チオフェン-4-オーン、3,7-ジニトロジベンゾチ

オフェン-5-オキサイド、1-ブロムビレン、2-フェニルビレン、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、3-フェニルカルバゾール、3-(N-メチル-N-フェニルヒドラゾン)メチル-9-エチルカルバゾール、2-フェニルインドール、2-フェニルナフタレン、オキサジアゾール、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ビラゾリン、p-(ジメチルアミノ)-スチルベン、2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジメチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジメチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデン、トリフェニルアミン、ベンジン、これらの誘導体等がある。電荷輸送性物質としては、特に、前記一般式(1)で表されるベンジンジン誘導体が好みしい。一般式(1)において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、iso-ブロビル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、iso-ブロボキシ基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。フルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロブリル基等が挙げられる。フルオロオロコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、2,3-ジフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロブロボキシ基、ヘキサフルオロ-iso-ブロボキシ基、1H、1H-ペンタフルオロブロトキシ基、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブロトキシ基、4,4,4-トリフルオロブロトキシ基等のフルオロアルコキシ基が挙げられる。例えば、下記のNo.1~No.6の化合物等が挙げられる。

【0032】

【化3】

9



10

No. 1

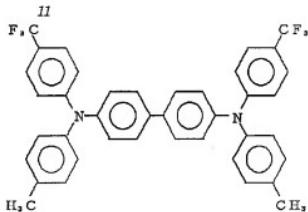
$$\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{O} \quad \text{OCH}_2\text{CF}_3$$

NO. 2

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} - \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{OCH}_2\text{CF}_3
 \end{array}$$

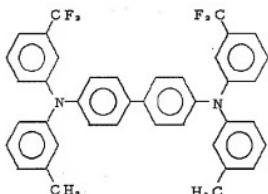
NO. 3

【七四】

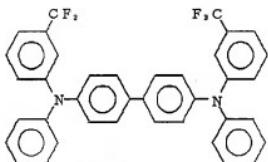


12

NO. 4



NO. 5



NO. 6

【0033】上記フタロシアニン組成物及び必要に応じて用いる電荷を発生する有機顔料(両方で前者とする)と電荷輸送性物質(後者とする)とを混合して使用する場合(単層型の光導電層を形成する場合)は、後者/前者が重量比で10/1~2/1の割合で配合するのが好ましい。このとき、結合剤をこれらの化合物全量(前者+後者)に対して0~500重量%、特に30~500重量%の範囲で使用するのが好ましい。これらの結合剤を使用する場合、さらに、塑形剤、流動性付与剤、ビンホール抑制剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0034】電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型の光導電層を形成する場合、電荷発生層には、上記フタロシアニン組成物及び必要に応じて電荷を発生する有機顔料が含有され、結合剤をフタロシアニン組成物と該有機顔料の総量に対して500重量%以下量で含有させてよく、また、上記した添加剤を該フタロシアニン組成物と有機顔料の総量に対して5重量%以下で添加してもよい。また、電荷輸送層には、上記した電荷輸送性物質が含有され、さらに、結合剤を該電荷輸送性物質に対して50重量%以下で含有せてもよい。電荷輸送性物質が低分子量化合物の場合は、結合剤を該化合物に

対して50重量%以上含有させることが好ましい。

30 【0035】上記した場合すべてに使用し得る結合剤としては、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリステレン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニール-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリラルアミド樹脂、ポリビニカルバーレル、ポリビニルピラゾリン、ポリビニルビレン等が挙げられる。また、熱及び/又は光によって架橋される熱硬化型樹脂及び光硬化型樹脂も使用できる。いずれにしても絶縁性で通常の状態で被膜を形成しうる樹脂並びに熱及び/又は光によって硬化し被膜を形成する樹脂であれば特に制限はない。

40 【0036】上記添加剤としての可塑剤としては、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタリーン、ジプチルフタルート等が挙げられ、流動性付与剤としては、モダフロー(モントンケミカル社製)、アクロナール4F(バスク社製)等が挙げられ。ビンホール抑制剤としては、ベンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。これらは適宜選択して使用され、その量も適宜決定されれば

よい。

【0038】本発明において導電性基材とは、導電処理した紙又はプラスチックフィルム、アルミニウムのような金属箔を複層したプラスチックフィルム、金属板等の導電体である。

【0038】本発明の電子写真感光体は、導電性基材の上に光導電層を形成したものである。光導電層の厚さは5~50μmが好ましい。光導電層として電荷発生層及び電荷輸送層の複合型を使用する場合、電荷発生層は好ましくは0.001~1.0μm、特に好ましくは0.2~5μmの厚さにする。0.5μm未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難になり、1.0μmを超えると、電子写真特性が低下する傾向がある。電荷輸送層の厚さは好ましくは5~50μm、特に好ましくは8~25μmである。5μm未満の厚さでは、初期電位が低くなり、50μmを超えると、感度が低下する傾向がある。

【0039】導電性基材上に、光導電性基材を形成するには、有機光導電性物質を導電性基材に蒸着する方法、有機光導電性物質及び必要に応じその他の成分をトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、塩化メチレン、エタノール、キシレン等のハロゲン化炭素系溶剤、メタノール、エタノール、プロパン等のアルコール系溶剤などに均一に溶解又は分散させて導電性基材上に塗布し、乾燥する方法などがある。塗布法としては、スピンドルコート法、浸漬法等を採用できる。電荷発生層及び電荷輸送層を形成する場合も同様に行なうことができるが、この場合、電荷発生層と電荷輸送層は、どちらを上層としてもよく、電荷発生層を二層の電荷輸送層ではさむようにしてもよい。

【0040】本発明におけるフタロシアニン組成物をスピンドルコート法により塗布する場合、フタロシアニン組成物をクロロホルム等又はトルエン等のハロゲン化溶剤又は非極性溶剤に溶かして得た溶液液を用いて回転数500~4000rpmでスピンドルコートすることができる。また、浸漬法によって塗布する場合には、フタロシアニン組成物をメタノール、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン溶剤にポールミル、超音波等を用いて分散させた懸液に導電性基材を浸漬することを好ましい。

【0041】本発明に係る電子写真感光体は、更に、導電性基材のすぐ上に薄い接着層又はバリア層を有してもよく、表面に保護層を有してもよい。

【0042】

【実施例】以下、フタロシアニン組成物の製造例、実施例によって、本発明を詳細に説明する。

【0043】製造例1

チタニルフタロシアニン0.75gおよび塩化インジウムフタロシアニン0.25gからなるフタロシアニン混合物1gを硫酸5.0mlに溶解し室温で30分搅拌した後、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットルに、

約40分で滴下し再沈させた。さらにも冷却下で1時間攪拌後、一晩放置した。デカンテーションにより上澄み液を除去後、遠心分離により沈殿物を分離し、7.00mgの沈殿物を得た。1回目の洗浄として、沈殿物7.00mgに洗浄水としてのイオン交換水120mlを加え攪拌し、次いで、遠心分離により沈殿物と洗浄水を分離除去した。

同様の洗浄操作をさらに5回続けて行った。6回目の操作における分離除去した洗浄水(すなわち洗浄後の洗浄水)のpH及び伝導率を測定した(23°C)。pHの測定には、横河電機社製モデルPH51を使用した。また、伝導率の測定は、柴田科学器械工業社製モデルSC-17Aを使用した。洗浄水のpHは3.3であり、伝導率は、6.5.1μS/cmであった。その後、メタノール60mlで3回洗浄した後60°Cで4時間真空加熱乾燥した。この真空乾燥物のX線回折スペクトルを図1として示した。つぎにこの真空乾燥物1gにイオン交換水2.5g及びオルトジクロロベンゼン1.5mlを加え、60°Cで1時間加熱攪拌し、ろ過後、メタノールで洗浄して60°Cで4時間真空加熱乾燥し、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルを図2として示した。

【0044】製造例2

製造例1と同様にして得られた真空乾燥物1gにイオン交換水9g及び1.2-ジクロロエタン100mlを加え、室温にて2時間攪拌し、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルを図3に示した。

【0045】製造例3

硫酸処理後の洗浄回数を変え、洗浄水のpHが4.0、伝導率が1.7.8μS/cmまで洗浄する以外は、製造例1と同様にして、フタロシアニン組成物を製造した。得られた組成物のX線回折スペクトルは図2と同じであった。

【0046】比較製造例1

硫酸処理後の洗浄回数を変え、洗浄水のpHが6.0、伝導率が3.4μS/cmまで洗浄する以外は、製造例1と同様にしてフタロシアニン組成物の結晶を製造した。ハロゲン処理前の真空乾燥物X線回折スペクトルを図4に示した。ハロゲン処理後に得られた結晶のX線回折スペクトルを図5として示した。

【0047】比較製造例2

硫酸処理後の洗浄回数を変え、洗浄水のpHが6.0、伝導率が3.4μS/cmまで洗浄する以外は、製造例2と同様にしてフタロシアニン組成物の結晶を製造した。得られた組成物X線回折スペクトルを図6として示した。

【0048】比較製造例3

製造例1と同様にして得られた真空乾燥物1gにイソブリルアルコール10mlを加え90°C、8時間加熱攪拌しフタロシアニン組成物の結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルを図7として示した。

【0049】製造例4~6

15

製造例1～3において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに臭化インジウムフタロシアニンを用いた以外は製造例1～3に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0050】比較製造例4～6

比較製造例1～3において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに臭化インジウムフタロシアニンを用いた以外は比較製造例1～3に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0051】製造例7～9

製造例1～3において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを用いた以外は製造例1～3に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0052】比較製造例7～9

比較製造例1～3において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを用いた以外は比較製造例1～3に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0053】製造例10～12

製造例1～3において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを用いた以外は製造例1～3に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0054】比較製造例10～12

比較製造例1～3において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを用いた以外は比較製造例1～3に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0055】実施例1

製造例1で製造したフタロシアニン組成物1.5 g、ボリビニルブチラール樹脂エスレックBL-S（积水化学社製）0.9 g、メラミン樹脂ML351W（日立化成工業社製）0.1 g、エチルセリソルブ49 g及びテトラヒドロフラン49 gを配合し、ボールミルで分散した。得られた分散液を浸漬法によりアルミニウム板（導電性基材1000μm×1000mm×0.1mm）上に塗工し、140°Cで1時間乾燥して厚さ0.5μmの電荷発生層

を形成した。上記のNo.4の電荷輸送物質1.5g、ボリカーボネート樹脂ユーピロンS-3000（三菱瓦斯化学社製）1.5gおよび塩化メチレン1.5.5gを配合して得られた塗布液を上記基板上に浸漬法により塗工し、120°Cで1時間乾燥して厚さ20μmの電荷輸送層を形成した。電子写真特性（感度、残留電位、暗減衰率、光応答性）は、シンシア30H（緑星電気社製）により評価した。コロナ帯電方式で感光体を-650Vまで帶電させ、780nmの単色光を50mW感光体に露光し種々の特性測定を行った。上記の特性の定義は、以下の通りである。感度（E_s）は、初期帯電電位-650Vで露光0.2秒後に半減させるのに要する780nmの単色光の照射エネルギー量であり、残留電位（V_r）は、同波長の2.0mJ/m²の単色光を50mW露光し、露光0.2秒後及び0.5秒後に感光体の表面に残る電位である。暗減衰率（D.D.R.）は、感光体の初期帯電電位-650Vと初期帯電後露所1秒放置後の表面電位V₁（-V）を用いて（V₁/650）×100と定義した。光応答性（T_{1/2}）は、波長780nmの2.0mJ/m²の単色光を50mW露光し、初期帯電電位-650Vを半減させるのに要する時間(sec)と定義した。

【0056】実施例2、3

実施例1において製造例2及び3で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用いた以外は実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表1に示した。

【0057】比較例1～3

実施例1において比較製造例1～3で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表1に示すが、見かけ上高感度に見えるが、暗減衰率が、実用に耐える値ではなかった。

【0058】比較例4

製造例1においてオルトージクロロベンゼン溶液で処理する前の乾燥粉を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価したが-650Vまで帶電することができなかった。

【表1】

表 1

	電荷発生材料	電荷輸送材料	感度 (E_{th}) (mJ/m ²)	殘留電位 (Tr0.2)(Tr0.5) (-V)	殘留電位 (Tr0.2)(Tr0.5) (-V)	暗露量 (D.R.) (%)	光応答性 (T1/2) (mS)
実施例 1	製造例 1 で得た結晶	No. 4	2. 3	4. 1	3. 3	9. 4. 7	8. 0
実施例 2	製造例 2 で得た結晶	No. 4	2. 2	4. 1	3. 4	9. 2. 2	7. 8
実施例 3	製造例 3 で得た結晶	No. 4	2. 3	5. 1	3. 2	8. 2. 8	1. 5. 4
比較例 1	比較製造例 1 で得た結晶	No. 4	1. 5	2. 7	2. 2	5. 8. 7	6. 0
比較例 2	比較製造例 2 で得た結晶	No. 4	1. 7	3. 4	2. 4	5. 6. 2	7. 7
比較例 3	比較製造例 3 で得た結晶	No. 4	1. 8	5. 1	3. 2	5. 9. 3	1. 4. 0
比較例 4	製造例 1 でオルトトージクロベンゼン溶液で処理する前の乾燥粉	No. 4				一晩電能なし	

【0059】実施例4～6

実施例1において製造例4～6で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料としてNo.4の化合物の代わりにNo.2を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表2に示した。

【0060】比較例5～7

実施例1において比較製造例4～6で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料とし

てNo.4の化合物の代わりにNo.2を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表2に示した。

【0061】比較例8

製造例9においてオルトトージクロベンゼン溶液で処理する前の乾燥粉を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価したが、-650Vまで帶電することができなかつた。

【表2】

表 2

	電荷発生材料	電荷輸送材料	感度 (E_{irr}) (mJ/m ²)	残留電位 (V_{T0} , 2) (-V)	残留電位 (V_{T0} , 5) (-V)	暗減衰 (DDR) (%)	光応答性 ($T^{1/2}$) (ms)
実施例 4	製造例 4 で得た結晶	No. 2	2・4	4・4	3・5	93・7	9・2
実施例 5	製造例 5 で得た結晶	No. 2	2・3	4・3	3・2	92・5	8・1
実施例 6	製造例 6 で得た結晶	No. 2	2・4	4・8	3・6	93・8	14・3
比較例 5	比較製造例 4 で得た結晶	No. 2	1・7	2・8	2・3	56・7	6・3
比較例 6	比較製造例 5 で得た結晶	No. 2	1・8	2・9	2・4	57・8	7・2
比較例 7	比較製造例 6 で得た結晶	No. 2	1・8	5・3	3・4	60・1	13・7
比較例 8	製造例 4 でオルトトージック クロベンゼン溶液で処理 する前の乾燥粉	No. 2				帯電能力なし	

【0062】実施例7～9

実施例1において製造例7～9で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料としてN₀.4の化合物の代わりにN₀.5を用いた以外は実施例1～3に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表3に示した。

【0063】比較例9～11

実施例1において比較製造例7～9で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料とし

てN₀.4の化合物の代わりにN₀.5を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表3に示した。

【0064】比較例12

製造例7においてオルトトージックロベンゼン溶液で処理する前の乾燥粉を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価したが、-650Vまで帶電することができなかった。

【表3】

表 3

	電荷発生材料 電荷輸送材料	感度 (E_{el}) (mJ/m ²)	残留電位 (Vr 0.2) (-V) (-V)	残留電位 (Vr 0.5) (-V)	暗視度 (D.R.) (%)	光応答性 (T1/2) (mS)
実施例 7	製造例 7 で得た結晶	No. 5	2. 3	4. 4	3. 5	91. 3
実施例 8	製造例 8 で得た結晶	No. 5	2. 4	4. 6	3. 5	92. 2
実施例 9	製造例 9 で得た結晶	No. 5	2. 3	5. 1	3. 9	93. 9
比較例 9	比較製造例 7 で得た結晶	No. 5	1. 8	2. 3	2. 1	56. 3
比較例 10	比較製造例 8 で得た結晶	No. 5	1. 9	2. 4	2. 0	55. 7
比較例 11	比較製造例 9 で得た結晶	No. 5	1. 8	3. 7	2. 9	57. 8
比較例 12	製造例 7 でオルトトージクロベンゼン溶液で処理する前の乾燥粉	No. 5				13. 7

半電能力なし

【0065】実施例10～12

実施例1において製造例10～12で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料としてNo. 4の化合物の代わりにNo. 1を用いた以外は、実施例1～3に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表4に示した。

【0066】比較例13～15

実施例1において比較製造例10～12で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料

としてNo. 4の化合物の代わりにNo. 1を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表4に示した。

【0067】比較例16

製造例1においてオルトトージクロベンゼン溶液で処理する前の乾燥粉を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価したが、-650Vまで帶電することができなかった。

【表4】

表 4

	電荷発生材料 電荷輸送材料	感度 (E ₉₀) (mJ/m ²)	残留電位 (Vr 0.2) (-V)	残留電位 (Vr 0.5) (-V)	暗減衰 (D.D.R.) (%)	光応答性 (T 1/2) (mS)
実施例10	製造例10で得た結晶	No. 1	2. 6	6. 1	3. 7	9. 2. 8
実施例11	製造例11で得た結晶	No. 1	2. 7	5. 3	3. 9	9. 3. 3
実施例12	製造例12で得た結晶	No. 1	2. 6	6. 0	4. 3	9. 4. 5
比較例13	比較製造例10で得た結晶	No. 1	1. 9	4. 3	3. 3	5. 7. 3
比較例14	比較製造例11で得た結晶	No. 1	2. 0	3. 9	3. 6	5. 5. 7
比較例15	比較製造例12で得た結晶	No. 1	1. 9	5. 8	4. 6	5. 9. 9
比較例16	製造例10でオルトトージク ロロベンゼン溶液で処理 する前の乾燥粉	No. 1				1. 5. 3

帶電能力なし

【0068】

【発明の効果】本発明によるフタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体は、帯電性、暗減衰、感度等の電子写真特性が優れており、従来よりも更に高密度、高画質が要求される電子写真プロセスに好適に応用することができる。特に感度が優れることから、レーザービームプリンタに適用した場合、半導体レーザーの寿命を大幅に延ばすことができる。また、フルカラーコピーにおいては、感度に対応させたハーフトーンの階調の裕度を大きくできるので極めて有利である。

【0069】

【図面の簡単な説明】

【図1】製造例1において得られた真空乾燥物のX線回折スペクトル。

【図2】製造例1において得られたフタロシアニン組成物のX線回折スペクトル。

【図3】製造例2において得られたフタロシアニン組成物のX線回折スペクトル。

【図4】比較製造例1において得られた真空乾燥物のX線回折スペクトル。

25

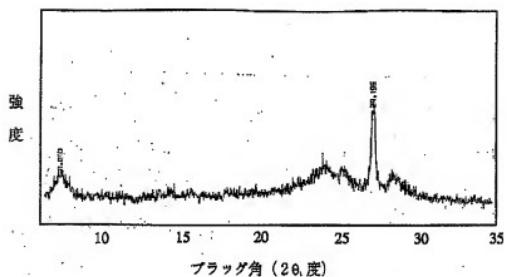
26

【図5】比較製造例1において得られたフタロシアニン
組成物のX線回折スペクトル。
【図6】比較製造例2において得られたフタロシアニン
組成物のX線回折スペクトル。

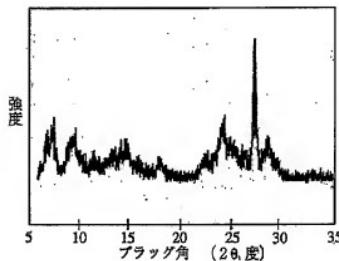
組成物のX線回折スペクトル。

【図7】比較製造例3において得られたフタロシアニン
組成物のX線回折スペクトル。

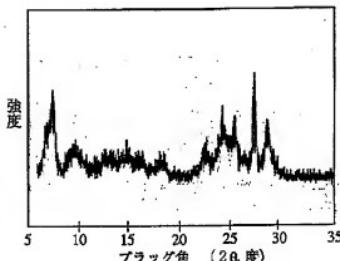
【図1】



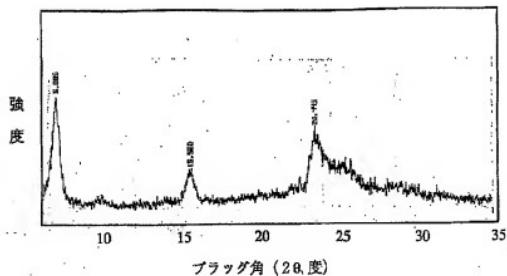
【図2】



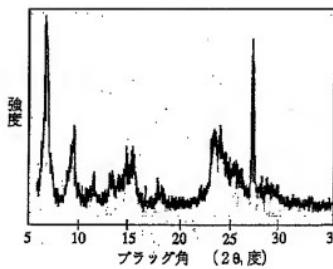
【図3】



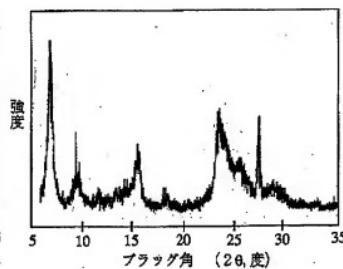
【図4】



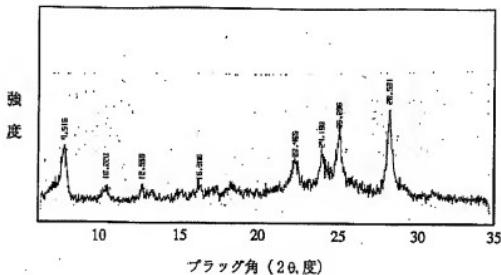
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 板垣 幹男
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内